

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-127674

(43)Date of publication of application : 21.05.1996

(51)Int.Cl. C08L 21/00
C08K 3/04
C08K 3/36
C08K 7/06
C08L 7/00
// C09K 3/16

(21)Application number : 07-228343

(71)Applicant : NIKKISO CO LTD

(22)Date of filing : 05.09.1995

(72)Inventor : MIYAJI KAZUO
OSAKI TAKASHI

(30)Priority

Priority number : 06211354 Priority date : 05.09.1994 Priority country : JP

(54) ANTISTATIC RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an antistatic rubber composition improved in electrical conductivity without impairing its excellent properties owing to silica incorporation therein, and excellent in spark resistance, useful for e.g. automotive tires, comprising a rubber, a silica filler and specific carbon fibers.

CONSTITUTION: This composition comprises (A) 100 pts.wt. of a natural or synthetic rubber (e.g. styrene-butadiene rubber), (B) pref. 40 to 100 (esp. 60 to 80) pts.wt. of a silica filler and (C) pref. to 200 (esp. 10 to 150) pts.wt. of vapor-grown carbon fibers each having an average diameter of 0.01 to 3 μ m, esp. 0.05 to 0.5 μ m and a fiber length of 5 to 150 μ m, esp. 10 to 100 μ m (e.g. vapor-grown graphitized carbon fibers having an average aspect ratio of 2 to 200, esp. 30 to 110).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3480535

[Date of registration] 10.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

08-127674

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

5 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

10

CLAIMS

[Claim(s)]

15 [Claim 1] The antistatic nature rubber constituent characterized by containing natural rubber and/or synthetic rubber, the nature bulking agent of a silica, and the vapor growth carbon fiber the average diameter of whose is 0.01-3 micrometers.

[Claim 2] Said vapor growth carbon fiber is said antistatic nature rubber constituent according to claim 1 the average diameter of whose is 0.05-0.5 micrometers.

20 [Claim 3] Said vapor growth carbon fiber is said antistatic nature rubber constituent according to claim 1 or 2 which is a graphitization vapor growth carbon fiber.

DETAILED DESCRIPTION

25

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

30 [Field of the Invention] This invention relates to the antistatic nature rubber constituent which can be used suitable for a technical field, for example, a belt, which static electricity generates, a tire, etc., when it has the good antistatic engine performance and friction is added in more detail about an antistatic nature rubber constituent.

[0002]

35 [Description of the Prior Art] In recent years, it is diversified increasingly and the military requirement to rubber goods is going towards high-performance-izing. In order to meet such a demand, the approach of various rubber refining is proposed.

[0003] Although development of the rubber constituent which has a special function is made by composition of a new high performance elastomer, of course, on the other hand, by blending with existing rubber the bulking agent which has special effectiveness, how to give the new engine performance is also examined and the some are already put in practical use.

40 [0004] Carbon black is the most important among various kinds of bulking agents used for rubber. Reinforcement nature of carbon black is the largest. So, carbon black is the tire which needs reinforcement, abrasion resistance, and fatigue resistance, and a bulking agent it is [a bulking agent] indispensable to a belt. Carbon black is blended with the tire or the belt at no

less than 40 – 50% of the weight of a rate to the rubber blended. Furthermore, this carbon black is semiconductance in itself, and also has the effectiveness that electrical conductivity can be given to insulating rubber.

[0005] Next, silica is important.

5 [0006] There are the water silicic acid and silicic acid anhydride by which a common name is carried out to white carbon in silica. Although the former has much free moisture and bound water — the latter — these — few — moreover — Fe 2O3 aluminum 2O3 etc. — there are also few impurities and they are high grades. Synthetic rubber, especially a silicic acid anhydride are mainly used for the silica as reinforcing materials of silicone rubber.

10 [0007] However, even if it is carbon black said for the rubber reinforcement effectiveness to be excellent, it cannot be said that this gives the effectiveness that satisfaction for all engine performance not necessarily goes. For example, when the mixture of the halo isobutylene isoprene rubber and carbon black which are a kind of synthetic rubber is vulcanized, the resistance of the dynamic distortion and this mixture to especially bending/tensile strain is
15 inadequate.

[0008] But if a silica is blended instead of carbon black, it is said that the good resistance (for example, it becomes good also two to 3 times rather than the case where carbon black is blended.) over distortion of bending / **** type, and both the effectiveness of still fewer generation of heat (for example, no less than about 15–20 degrees C are lower than the case
20 where carbon black is blended.) can be acquired (refer to JP, 4-117741,A).

[0009] Moreover, the rubber which blended the silica as a bulking agent is excellent in oilproof and acid resistance compared with the rubber which comes to blend carbon black. Therefore, the rubber which blended the silica is used as rubber for lining of the band conveyor for pickling of metals, and the rubber which contains a silica also in the location which gets wet to oil is
25 used. Moreover, since there are few hystereses of deformation, the rubber which comes to blend silica has the description that the resistance in repeat deformation is small and few energy losses are. Therefore, when it is used as tires, such as an automobile, compared with carbon black restoration rubber, fuel consumption falls remarkably that there is [therefore] little rolling resistance, and it is said that it is rare to soil an environment.

30 [0010] However, since the silica does not have conductivity in itself, it has the fault of it being impossible to give antistatic nature like carbon black even if it blends with rubber, and being easy to be charged. Therefore, there is risk of a spark occurring with static electricity generated by electrification under the conditions which friction always produces.

[0011] It is 104–108 to the rubber constituent containing silica. In order to give the volume resistivity value of omega-cm and to prevent static electricity electrification, mixing of the bulking agent which has conductivity is needed. In that case, it is required to fulfill terms and conditions, such as not to spoil the property of rubber, not to dissociate or drop out of rubber under friction conditions, and to demonstrate the electric conduction effectiveness by little
35 addition.

40 [0012] As a bulking agent which blends with resin or rubber and gives conductivity, the metal system bulking agent, the nonmetal system bulking agent, and the carbon system bulking agent are known.

[0013] Although metal system bulking agents, such as copper and silver, are extremely excellent

in the conductivity of itself, a degree of hardness is high and spoils the flexibility of rubber upwards, its compatibility with rubber is also bad, and therefore they reduce the engine performance of rubber. Furthermore, there is risk of separation and desorption taking place under friction conditions. Therefore, the metal system-bulking agent is mainly used for high conductivity applications, such as resin for EMI with which neither friction nor wear takes place.

[0014] On the other hand, nonmetal system bulking agents, such as a zinc oxide and titanium oxide, are semi-conductor grade, and that of the conductivity of itself are dramatically low. Therefore, in order to give conductivity to rubber, the nonmetal system-bulking agent of a large quantity must be blended with rubber, and a result to which the engine performance of others of a rubber constituent is reduced on the contrary is brought.

[0015] Although it is thought that a carbon system-bulking agent with high compatibility with rubber is suitable, since the conductivity of itself is not high, as for usual carbon black, no less than 20 - 30% of the weight of a high fill is needed. If it does so, the fill of carbon black will become superfluous and will reduce the physical properties of a rubber constituent on the contrary. When a part of fill of silica is replaced by the fill of carbon black, the outstanding physical properties which should be brought about by the silica stop moreover, being discovered.

[0016] [by which the following things are generally known about the case where a conductive bulking agent is blended with rubber — Soma **** Society of Rubber Industry, Japan 63 655(1990)].

[0017] In making an electric conduction function discover by blending a conductive bulking agent with resin or rubber, the rule of mixture is not applied. Usually, although the specific resistance (volume resistivity) of bulk will begin to fall suddenly if a certain fill is exceeded, the related curve of specific resistance and the fill of a bulking agent changes with the configuration of a conductive bulking agent, magnitude, the condition of surface treatment, the processing method, and the classes of matrix intricately. That is, it becomes an important key how the electric conduction pass by the bulking agent is made to generate in a matrix.

[0018] A fibrous conductive bulking agent is effective in it, and the longer possible one of the die length is advantageous. This is supported from the ability of the thing of the structure from which structure developed also in carbon black to also give high conductivity to a rubber constituent or a resin constituent. Moreover, the effect affect the electrical conductivity of a particle-like bulking agent and a fibrous bulking agent is shown in the above-mentioned report. According to the report, the rate of volume filling of the bulking agent which gives the same volume resistivity value to a rubber constituent is the sequence of a particle-like bulking agent > fibrous bulking agent > fibrous bulking agent (however, when the die length of a fibrous bulking agent is 200 micrometers). (However, when the die length of a fibrous bulking agent is 100 micrometers)

[0019] However, when performing compound-ization with the fibrous bulking agent of a staple fiber, and rubber, if the die length of a fibrous bulking agent is too long, a tangle of fibrous bulking agents cannot arise, a fibrous bulking agent cannot distribute to homogeneity in rubber, and the improvement in the engine performance of a rubber constituent cannot be attained.

[0020] Moreover, for the carbon fiber (for example, the diameter of 7 micrometers, die length of 6mm) of a PAN system or a pitch system, an average of 150 micrometers and an aspect ratio are [Noguchi **** and Society of Rubber Industry, Japan 57 171(1984)] to which it is crushed

by receiving high shearing force during kneading with rubber like a glass fiber, and die length falls even to about 20.

[0021] Therefore, although the conductivity of the carbon fiber itself is higher than that of carbon black, it is not necessarily effectively committed for electric conduction pass formation in a actual rubber constituent.

[0022] If the diameter is made small even if it is brittle fiber which is easy to be cut according to shearing force, becoming that it is hard to be cut is known. For example, [Ashida [Michio] and Society of Rubber Industry, Japan 63 694(1990)] in the inclination for the breakage under processing to decrease by a glass fiber becoming flexible as the diameter of a glass fiber will become small, if a glass fiber is blended with nitrile rubber (NBR) or SBR (styrene butadiene rubber). Naturally the carbon fiber which is also the same brittle matter also has the same inclination.

[0023] However, in the case of the carbon fiber which uses PAN or a pitch as a raw material, 5 micrometers or more, a diameter is a 7–10–micrometer carbon fiber actually, and it sees from the manufacture approach and is difficult [manufacturing industrially the carbon fiber which has a diameter not more than this] a diameter for it to be able to obtain from a commercial scene actually.

[0024] Therefore, the above–mentioned carbon fiber is not suitable as bulking agents, such as an elastomer.

[0025]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Without reducing the property which was excellent in the rubber constituent obtained by containing a silica bulking agent, this invention has an antistatic function and is aimed at offering the rubber constituent whose spark–proof nature improved. This invention has an antistatic function using the carbon system–bulking agent which has a further specific configuration, and is aimed at offering the rubber constituent whose spark–proof nature improved.

[0026]

[Means for Solving the Problem] In order for this artificer to attain said object, when the silica and the vapor growth carbon fiber which has a specific diameter were blended with rubber, the rubber constituent obtained reached invention of a header lever in the thing of the rubber constituent whose antistatic function oilproof [based on a silica / that] and acid resistance were not spoiled, but moreover improved by combination of a vapor growth carbon fiber acquired.

[0027] Invention according to claim 1 for solving said technical problem It is the antistatic nature rubber constituent characterized by containing natural rubber and/or synthetic rubber, the nature bulking agent of a silica, and the vapor growth carbon fiber the average diameter of whose is 0.01–3 micrometers. Invention according to claim 2 said vapor growth carbon fiber The average diameter is said antistatic nature rubber constituent according to claim 1 which is 0.05–0.5 micrometers, and invention according to claim 3 is said antistatic nature rubber constituent according to claim 1 or 2 said whose vapor growth carbon fiber is a graphitization vapor growth carbon fiber.

[0028]

[Embodiment of the Invention]

- Rubber - Natural rubber and synthetic rubber can be mentioned as rubber in the rubber constituent of this invention. In the rubber constituent of this invention, as rubber, natural rubber can also be used independently, synthetic rubber can also be used independently, and natural rubber and synthetic rubber can also be further used together.

5 [0029] Modified rubber like for example, epoxidation natural rubber is also included in the natural rubber in this invention.

[0030] As synthetic rubber, polyisoprene rubber, butadiene rubber, a styrene butadiene rubber, ethylene-propylene rubber, isobutylene isoprene rubber, halo isobutylene isoprene rubber (for example, chlorinated butyl rubber, brominated butyl rubber, etc. can be mentioned.), silicone
10 rubber, polyurethane rubber, etc. can be mentioned.

[0031] As an example of concomitant use of two or more sorts of rubber, the multicomputer system of for example, halo isobutylene isoprene rubber and epoxidation natural rubber and the multicomputer system of ethylene-propylene rubber and silicone rubber can be mentioned. In addition, the above-mentioned instantiation is instantiation to the last, and it cannot be
15 overemphasized that this invention is not restrained by the above-mentioned instantiation.

[0032] Also in the rubber of the above-mentioned instantiation, synthetic rubber, such as natural rubber and styrene butadiene rubber, is desirable.

[0033] - Nature bulking agent of a silica - As a nature bulking agent of a silica in this invention, a water silicic acid and a silicic acid anhydride can be mentioned. What is called a silica can be
20 included in the nature bulking agent of a silica in this invention. This water silicic acid can come to hand easily by trade names, such as "Tokusil" (a trademark, Tokuyama soda incorporated company make), "Nipsil" (a trademark, the Japan silica incorporated company make), and "Zeosil" (a trademark, Rhone Poulenc S.A. make). A silicic acid anhydride can come to hand easily by trade names, such as "Aerosil" (a trademark, product made from Japanese Aerosil,
25 Inc.), and "Cab-O-Sil" (Cabot Corp. make).

[0034] Generally, since the nature bulking agent of a silica can obtain a rubber constituent with big transparency and moreover excels the calcium carbonate which is the same white bulking agent in reinforcement nature when a refractive index is about 1.45 and blends with rubber, it is utilized as a transparence bulking agent for synthetic rubber. But the nature-bulking agent of
30 silica has a hydrophilic property for the silanol group which exists in a particle front face, its "wettability" to rubber is low, and, so, adhesion with rubber and its separability are bad. With the property of such a nature-bulking agent of silica, in the rubber constituent which comes to blend the nature bulking agent of a silica with rubber, phase separation and a clearance may occur and the reinforcement of a rubber constituent and endurance may fall. Therefore, the approach of whether the front face of the nature-bulking agent of RISHIKA is beforehand
35 converted into hydrophobicity or to add a modifier during kneading is often adopted.

[0035] In order to reduce the hydroxyl group of the front face of the nature bulking agent of a silica, to reduce the cohesive force of the nature bulking agents of a silica and to promote distribution in rubber, it is also good to adopt the approach of a publication as JP, 61-255945,A.

40 [0036] In this invention, well-known technique may be adopted as the nature bulking agent of a silica used from the former which was described above.

[0037] Although there is especially no limit as loadings of the nature bulking agent of a silica in this invention unless the object of this invention is checked, preferably, it is the 40 weight

sections – 100 weight section to said rubber 100 weight section, and is 60 weight sections – 80 weight section especially preferably. Although it is satisfactory to apply this invention also to what carried out 10 weight sections extent restoration of the silica to the rubber 100 weight section, in that case, in addition to a silica, usually, it fills up also with carbon black considerably from the point of rubber physical properties, and the need of being filled up with a vapor growth carbon fiber does not not much have the problem itself which should be solved by this invention not much greatly.

[0038] – Vapor growth carbon fiber – Generally a vapor growth carbon fiber is manufactured by either a substrate method or the floating gaseous-phase method (called a floating catalyst method or the Nikkiso method.).

[0039] After a substrate method seeds the metal particle which becomes the growth nucleus of a vapor growth carbon fiber on the ceramic substrate arranged within a reaction and performs hydrogen reduction, it makes it the content to grow up a carbon fiber on a substrate by performing the pyrolysis reaction of a hydrocarbon. For a number – 10 micrometers of numbers, and die length, that diameter is [the vapor growth carbon fiber obtained by this approach] [Yoshiharu Konuma, Tsuneo Koyama, and application physics 32 857(1963)] they are [] a number – 10cm of numbers. Since that diameter is usually too large, the vapor growth carbon fiber manufactured by this substrate method has that it is not desirable.

[0040] as the vapor growth carbon fiber which can attain the object of this invention better -- Nikkiso -- the vapor growth carbon fiber manufactured by law can be mentioned.

[0041] The Nikkiso method is reported plentifully until now (JP, 62-49363,B, USP 4,572,813 grade), and can be used without a limit of the vapor growth carbon fiber manufactured by these well-known approaches.

[0042] Nikkiso -- if it sends in within [which did not use a substrate but was heated as law by the temperature within the limits of 800-1,300 degrees C by making three components of carbon source gas, the source gas of a catalyst, and carrier gas into mixed gas] a reaction, a detailed carbon fiber can generate and how to take out a vapor growth carbon fiber from the other end of a coil can be mentioned.

[0043] An organic compound different from the carbon component in the compound which constitutes the source of a catalyst, and the source of a catalyst as said carbon source in the Nikkiso method can be mentioned. When it is sufficient amount for the content of the carbon component which constitutes the source of a catalyst to generate a vapor growth carbon fiber, the source of a catalyst has a function as the supply source, i.e., the carbon source, of the carbon used as the vapor growth carbon fiber other than the function which supplies the transition metals used as a catalyst during a reaction. Therefore, in this invention, the compound same as a carbon source and a source of a catalyst may be used, and a carbon source and the source of a catalyst may be separate compounds.

[0044] An organotransition metal compound can be mentioned as a source of a catalyst. This organotransition metal compound does not have a limit, especially as long as it is the organometallic compound which can be made to generate the transition metals as a catalyst by decomposing within a reaction. the suitable transition metals which constitute an organotransition metal compound -- the [periodic table] -- especially the suitable transition metals that can mention the metal belonging to a VIII group are chosen from the group which

consists of iron, nickel, and cobalt — it is a kind at least and still more suitable transition metals are iron. As an example of the transition metals which can constitute an organotransition metal compound besides these, metals, such as a scandium indicated by the 22nd line from the 5th **** of 14 lines of JP, 62-49363,B, titanium, vanadium, chromium, and manganese, can be mentioned.

[0045] The organic compound which is a carbon source does not have a limit, especially as long as it is the compound which can serve as a carbon source for forming a vapor growth carbon fiber within a reaction. As an organic compound as a carbon source used for the approach of this invention, the compound of a publication can be mentioned by the 37th line from the 4th **** of 14 lines of JP, 62-49363,B. As a suitable organic compound, aliphatic hydrocarbon compounds, such as aromatic hydrocarbon compounds, such as benzene, toluene, and styrene, methane, ethane, and propane, can be mentioned. Moreover, these can also use the kind independently, and they can also use it, being able to combine the two or more sorts.

[0046] In that manufacture approach; as for the vapor growth carbon fiber in this invention, a co-catalyst is used suitably. Sulfur-containing heterocyclic compounds, such as benzothiophene, a thiophene, and a hydrogen sulfide, are [that what is necessary is just what can interact with the catalyst metal generated from said source of a catalyst as a source of a co-catalyst, and can promote generation of a vapor growth carbon fiber] suitable.

[0047] As said carrier gas, especially unless the generation reaction of a vapor growth carbon fiber is affected, there is no limit, and rare gas, such as helium, neon, and an argon, nitrogen gas, hydrogen gas, etc. can be mentioned. Hydrogen gas is desirable.

[0048] That average diameter is 0.01–3 micrometers, and the vapor growth carbon fiber used in this invention is 0.05–0.5 micrometers preferably.

[0049] If the average diameter of the vapor growth carbon fiber in this invention is in said within the limits, when kneading with rubber, a vapor growth carbon fiber is not crushed, but the object of this invention can be attained well. In case it is kneading with rubber, as the average diameter of a vapor growth carbon fiber is less than 0.01 micrometers, a vapor growth carbon fiber produces the inclination to condense, without distributing good in rubber. Moreover, when the average diameter of a vapor growth carbon fiber exceeds 3 micrometers, on the occasion of kneading with rubber, the inclination for a vapor growth carbon fiber to be crushed may be produced.

[0050] The die length of the vapor growth carbon fiber used for this invention on the other hand is usually 5–150 micrometers, and it is especially desirable that it is 10–100 micrometers.

[0051] If the die length of a vapor growth carbon fiber is in said within the limits, while electric conduction pass is formed good, the maldistribution in the inside of rubber will not be started.

[0052] In this invention, although a vapor growth carbon fiber has conductivity, its graphitization vapor growth carbon fiber which comes to raise the degree of graphitization of a vapor growth carbon fiber further is desirable. A graphitization vapor growth carbon fiber is also included in a vapor growth carbon fiber in this invention. But the vapor growth carbon fiber further graphitized by heat-treatment is called especially a graphitization vapor growth carbon fiber in this description, and especially the vapor growth carbon fiber that is not graphitized may be called a non-graphitizing vapor growth carbon fiber, and may be distinguished.

[0053] That electrical conductivity and thermal conductivity of this graphitization vapor growth

carbon fiber can improve, and it can attain the object of this invention further, so that the temperature when heat-treating a non-graphitizing vapor growth carbon fiber if it puts in another way, so that a degree of graphitization is high is high.

[0054] In order to raise an interaction with rubber, as for a non-graphitizing vapor growth carbon fiber and a graphitization vapor growth carbon fiber, it is desirable to aim at installation of functional groups, such as a hydroxyl group, on the front face. It is good for installation of a functional group to adopt the acid-treatment method usually enforced general-purpose by the technical field of a carbon fiber, the low-temperature plasma treatment method (for example, approach indicated by JP, 64-9248,A) used for introducing a hydroxyl group into a carbon black front face. Moreover, it is also desirable to process beforehand a non-graphitizing vapor growth carbon fiber or a graphitization vapor growth carbon fiber with the surfactant indicated by JP,63-256661,A.

[0055] By the way, a graphitization vapor growth carbon fiber can be manufactured by heat-treating preferably 2,000 degrees C or more of said non-vapor growth carbon fibers in the range of 2,000 degrees C - 3,000 degrees C.

[0056] As an ambient atmosphere of heat-treatment, an inert gas ambient atmosphere is usually adopted. The heating processing time is usually 5 minutes or more.

[0057] When said graphitization vapor growth carbon fiber is carried out from the point of mixed operability, the average aspect ratio is 2-200, and they are 30-110 preferably [it is desirable and] to 10-150, and a pan. The object of this invention can be attained much well as the average aspect ratios of a graphitization vapor growth carbon fiber are 2-200.

[0058] In addition, the average aspect ratio of a graphitization vapor growth carbon fiber Photograph a graphitization vapor growth carbon fiber in a scanning electron microscope photograph, and a scanning electron microscope photograph is observed. From the graphitization vapor growth carbon fiber copied by the scanning electron microscope photograph, choose the sample of 1,000 at random and the selected graphitization vapor growth carbon fiber is assumed to be a cylinder object. It asks by measuring the selected die length and the selected diameter of a graphitization vapor growth carbon fiber, considering as the aspect ratio of each graphitization vapor growth carbon fiber from the die length and diameter, and averaging the aspect ratio about the sample of 1,000.

[0059] The graphitization vapor growth carbon fiber adopted suitably has the graphite structure which developed into altitude, and from the point of the development degree of a condensed-ring-like carbon mesh plane, as it being desirable and being large, 0.338nm or less of 0.337nm of distance between carbon mesh planes (doo2) is [that it is usually large and] 0.3355-0.3365nm as it is still more desirable and large.

[0060] In the distance between this carbon mesh plane, it is measurable by "carbon technical I" technology company publication and Gakushin method for which it will ask from the X diffraction of a page [55th] publication of issuance in 1970.

[0061] Moreover, 8% of the graphitization vapor growth carbon fiber used suitably is [be / the thickness (Lc) of a diameter, i.e., the thickness of carbon microcrystal, with which the carbon mesh plane of the shape of the condensed ring lapped / small] desirable in it being still smaller 4%. That is, it is Lc that it is small when the diameter of a graphitization vapor growth carbon fiber is 1 micrometer. It is desirable that it is small and that 60nm 40nm is 80nm as it being

desirable and being small as it is still smaller.

[0062] In the thickness of this carbon microcrystal, it is measurable by "carbon technical I" technology company publication and Gakushin method for which it will ask from the X diffraction of a page [55th] publication of issuance in 1970.

5 [0063] A rubber constituent does so the outstanding effectiveness [say / that stripping of frictional heat moreover becomes easy by the antistatic nature rubber constituent of this invention not damaging partner material since that Mohs hardness is usually about two and that degree of hardness of the vapor growth carbon fiber in this invention is dramatically low since thermal conductivity is high, and there is no flash of the vapor growth carbon fiber from a rubber constituent front face since the diameter of fiber of a vapor growth carbon fiber is small].

[0064] If another view is carried out, in the antistatic nature rubber constituent of this invention, about a vapor growth carbon fiber, it is manufactured by the floating gaseous-phase method, and can limit with the vapor growth carbon fiber whose average diameter is 0.01-3 micrometers.

15 Thus, the antistatic nature rubber constituent of this invention containing the limited vapor growth carbon fiber does so the technical effectiveness which was [improvement / in surface smooth nature / improvement in a sliding property and lubricating properties, thermally conductive improvement, improvement in a heat dissipation property,] excellent in addition to conductive improvement.

20 [0065] The loadings of the vapor growth carbon fiber 1 - whose average diameter are 0.01-3 micrometers are the 1 - 200 weight section to said rubber 100 weight section, and are usually the 10 - 150 weight section preferably.

[0066] - Other components - Unless the object of this invention is checked, various arbitration components can be made to contain in the rubber constituent of this invention.

25 [0067] As an arbitration component, a vulcanizing agent, a vulcanization accelerator, process oil, an antioxidant, a silane-coupling agent, a bulking agent, etc. can be mentioned.

[0068] Moreover, it can also blend from the former with said vapor growth carbon fiber in the range which does not check the object of this invention for well-known carbon black or a well-known PAN system carbon fiber, and a pitch based carbon fiber.

30 [0069] - Manufacture of a rubber constituent - The antistatic nature rubber constituent of this invention can be manufactured by kneading each component mentioned above.

[0070]

[Example]

35 (An example 1, example 1 of a comparison) In the following combination components and blending ratio of coal, the rubber constituent was prepared according to the following methods of preparation.

[0071] <Rubber constituent> (1) Natural rubber The 100 weight sections (natural rubber latex [the product made from Socfin, and trade name Soclex CC])

(2) a silica 50 weight sections (the Rhone Poulenc S.A. make, a trade name Zeosil)

40 (3) Vapor growth carbon fiber..... It measures so that it may become a predetermined rate of volume filling (it does not blend in the Nikkiso Co., Ltd. make, the trade name glass car (trademark) GWV, the average diameter of 0.6 micrometers, Lc 51nm, and the example 1 of a comparison.).

(4) Carbon black..... It measures so that it may become a predetermined rate of volume filling (it does not blend in the product made from Mitsubishi Kasei Industry, a trade name GPF, and the example 1.).

(5) Spindle oil Ten weight sections (6) a silane cup RIMBU agent ... One weight section (the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane)

(7) a zinc oxide Four weight sections (the Toho Zinc Co., Ltd. make, zinc white No. 1)

(8) stearin acid Three weight sections (the Kao Corp. make, trade name RUNAKKU S-30)

(9) sulfur Three weight sections (the product made from Kanto Chemistry, trade name reagent No. 1)

(10) a vulcanization accelerator One weight section (the Ouchi Shinko Chemical make, trade name Nocceler DM)

(11) a vulcanization accelerator One weight section (the Ouchi Shinko Chemical make, trade name NOKURAKKU 630F)

each component except <method-of-preparation> sulfur, a vapor growth carbon fiber, and carbon black -- a law -- after having kneaded according to the method, and having added the vapor growth carbon fiber subsequently (in the case of an example 1), or adding carbon black (in the case of the example 1 of a comparison) and fully kneading, finally sulfur was added and it mixed to homogeneity. This kneading object is held in the metal mold made from aluminum (150mmwx200mmL x2mmd spacer), a hotpress is used, and they are 125 degrees C and 33kg/cm². It vulcanized over 2 hours. The relation between the rate of volume filling of a vapor growth carbon fiber and carbon black and specific resistance was shown in a table 1. Moreover, in a table 1, the blending ratio of coal to the natural rubber 100-weight section of a vapor growth carbon fiber and carbon black is shown.

[0072]

[A table 1]

[0073] Compared with the rubber constituent (example 1 of a comparison) with which the rubber constituent (example 1) which comes to blend the vapor growth carbon whose average diameter is 0.6 micrometers, and whose aspect ratio is 90 from the result shown in a table 1 comes to blend carbon black, it turns out that the conductivity excellent in the filling factor with it is acquired. [a small therefore percolation threshold and] [low] This is considered that a vapor growth carbon fiber is because there is little cutting of fiber during kneading.

[0074] (An example 2, examples 2-5 of a comparison) In order to investigate change of the physical properties of the silica content rubber by combination of a conductive bulking agent, without blending various kinds of conductive bulking agents so that it may become a predetermined rate of volume filling for the combination component shown below (an example 2, examples 2-4 of a comparison), or blending a conductive bulking agent (example 5 of a comparison), metal mold shaping was performed on 160 degrees C, 43kg/cm², and the vulcanization conditions for 20 minutes, and the test portion was obtained.

[0075] <a combination component and the blending ratio of coal> (1) a styrene butadiene rubber .. The 100 weight sections (the Nippon Zeon Co., Ltd. make, trade name Nipol#1502)

(2) a silica 80 weight sections (the product made from Japanese Silica, trade name Nipsol

VN3)

(3) Aroma tick oil The 37.5 weight sections (the Idemitsu Kosan make, trade name Aromatic oil AH-16)

5 (6) a zinc chloride The 2.5 weight sections (7) stearin acid One weight section (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, trade name stearin acid **)

(9) an antioxidant 2 weight sections (10) paraffin wax..... The 1.5 weight sections (the product made from Taniguchi Petroleum, trade name paraffin wax)

(11) sulfur One weight section (product [made from Hosoi Chemistry], granular sulfur, and trade name fines sulfur)

10 (12) the Sal Foehn amide The 1.7 weight sections (the product made from Kawai Chemistry, trade name Acc CZ-R)

(13) diphenylguanidine Two weight sections (the product made from Kawai Chemistry, trade name Acc D-R)

15 The rate of volume filling of the conductive bulking agent used in the <rate of conductive bulking agent and volume filling> example 2 and the examples 2-4 of a comparison and a conductive bulking agent is as follows.

20 [0076] – Example 2-vapor growth carbon fiber (the Nikkiso Co., Ltd. make, trade name glass car (trademark) 0.4 GWH-OA, the average diameter of 0.4 micrometers, Lc 51nm, graphitization processing). The rates of volume filling are 4%, 8%, and 12%. The blending ratio of coal to the styrene-butadiene-rubber 100-weight section is shown in a table 2.

[0077] – Example of comparison 2-KETCHIEN black (the product made from KETCHIEN Black International, trade name ketjenblack EC, average diameter; 30mmum). The rates of volume filling are 8% and 12%. The blending ratio of coal to the styrene-butadiene-rubber 100-weight section is shown in a table 2.

25 [0078] – Example of comparison 3-Val Quan XC (the Cabot Corp. make, trade name Valcan XC-72, average diameter; 30mmum). The rate of volume filling is 12%. The blending ratio of coal to the styrene-butadiene-rubber 100 weight section is shown in a table 2.

30 [0079] – Example of comparison 4-PAN system high strength carbon fiber (the Toray Industries, Inc. make, trade name chopped CF, the average diameter of 7 micrometers, fiber length of 3mm). The rates of volume filling are 9.7%, 13.1%, and 16.8%. The blending ratio of coal to the styrene-butadiene-rubber 100-weight section is shown in a table 2.

35 [0080] <Conductivity and degree of hardness> Conductivity and a degree of hardness were measured about each obtained test portion. While the measurement result was shown in a table 2, the relation between conductivity and a degree of hardness was shown in drawing 1 . In addition, the conductivity when not blending a conductive bulking agent (example 5 of a comparison) was too low to measure an exact value (less than [logsigma;-10]). Conductivity is the YOKOGAWA ELECTRIC CORP. make. 7552 DIGITAL it measured using MULTIMETER. A degree of hardness is JIS. Based on K-6301 (Spring method), it measured with the rubber hardness meter 200 by Shimadzu Corp.

40 [0081]

[A table 2]

[0082] As shown in drawing 1 , in the degree of hardness of a test portion, there was almost no difference at the case where a vapor growth carbon fiber is blended, and the case (the example 5 of a comparison, degree of hardness 69) where a conductive bulking agent is not blended. On the other hand, when other conductive bulking agents were combined, compared with the case (the example 5 of a comparison, degree of hardness 69) where a conductive bulking agent is not blended, the degree of hardness of the obtained test portion was notably high.

[0083] This shows that a vapor growth carbon fiber can raise conductivity, without changing the degree of hardness of silica content rubber a lot. On the other hand, since other conductive bulking agents raise the degree of hardness of silica content rubber, it turns out that it is necessary to reduce the amount of silica to use it for the same application. Reducing the amount of a silica vanishes the property which was excellent in silica content rubber, or it is made to fall remarkably.

[0084] Moreover, as shown in drawing 1, when the inclination at the time of blending a conductive bulking agent is extrapolated, a far bigger thing than the conductivity of the rubber constituent which the conductivity of the rubber constituent containing the vapor growth carbon fiber which has the same degree of hardness does not contain a vapor growth carbon fiber, but contains a conductive bulking agent is understood easily.

[0085] (An example 3, example 6 of a comparison) In the following combination components and blending ratio of coal, the rubber constituent was prepared according to the following methods of preparation.

[0086]

<Rubber constituent> (1) Styrene butadiene rubber (SBR) ... The 100 weight sections (2) Silica 60 weight sections (it is silane coupling processing at URUTORAJIRU VN3/Si-69 =100:1)

(3) Vapor growth carbon fiber..... It measures so that it may become a predetermined rate of volume filling (the used vapor growth carbon fiber is explained independently.).

(4) Carbon black..... It measures so that it may become a predetermined rate of volume filling (it does not blend in the Cabot Corp. make, trade name VulcanXC-72, and the example.).

(5) Zinc oxide The 2.5 weight sections (the Toho Zinc Co., Ltd. make, zinc white No. 1)

(6) Stearin acid One weight section (the Kao Corp. make, trade name RUNAKKU S-30)

(7) Antioxidant Two weight sections (8) Paraffin wax The 1.5 weight sections (product made from Taniguchi Petroleum)

(9) sulfur Three weight sections (the product made from Kanto Chemistry, trade name reagent No. 1)

(10) The Sal Foehn amide The 1.7 weight sections (the product made from Kawaguchi Chemistry, trade name Acc CZ-R)

(11) Diphenyl FUANIJIN Two weight sections (the product made from Kawaguchi Chemistry, trade name Acc D-R)

<A vapor growth carbon fiber and carbon black> The vapor growth carbon fiber and carbon black which were used in this example and the example of a comparison are as follows.

[0087] (1) 0.1GWH-OA-W** (shown by B among a table 4.)

The graphitization vapor growth carbon fiber which heat-treated the vapor growth carbon fiber (non-graphitizing vapor growth carbon fiber) with an average diameter of 0.05-0.1 micrometers

at 2,800 degrees C in the nitrogen air current, and was obtained.

[0088] (2) 0.1GWH-OA-W** (shown by C among a table 4.)

The graphitization vapor growth carbon fiber which heat-treated at 2,800 degrees C directly, and was obtained, without heat-treating a vapor growth carbon fiber (non-graphitizing vapor growth carbon fiber) with an average diameter of 0.05–0.1 micrometers at 1,000 degrees C in a nitrogen air current. Lc 32nm.

[0089] (3) 0.2 GWH-OA-M (shown by E among a table 4.)

The graphitization vapor growth carbon fiber which heat-treated the vapor growth carbon fiber (non-graphitizing vapor growth carbon fiber) with an average diameter of 0.05–0.1 micrometers at 2,800 degrees C in the nitrogen air current, and was obtained. Cutting processing of fiber is omitted, and an aspect ratio is very large and is 800 or more. Lc 43nm.

[0090] (4) GWH-OA (shown by F among a table 4.)

The graphitization vapor growth carbon fiber which heat-treated the vapor growth carbon fiber (non-graphitizing vapor growth carbon fiber) with an average diameter of 1 micrometer at 2,800 degrees C in the nitrogen air current, and was obtained. Lc 65nm.

[0091] (5) VulcanXC-72 (shown by G among a table 4.)

Conductive carbon black by Cabot Corp.

[0092] each component except <method-of-preparation> sulfur, a vapor growth carbon fiber, and carbon black — a law — after having kneaded according to the method, and having added the vapor growth carbon fiber subsequently (it adds in the case of an example, and does not add in the example of a comparison.), or adding carbon black (it adds in the case of the example of a comparison, and does not add in an example.) and fully kneading, finally sulfur was added and it mixed to homogeneity. This kneading object is held in the metal mold made from aluminum (150mmw x200mmL x2mmd spacer), a hotpress is used, and they are 125 degrees C and 33kg/cm². It vulcanized over 2 hours and the sample was created.

[0093] The combination weight section of a vapor growth carbon fiber and carbon black was shown in a table 3. In addition, a volume fraction is shown by the inside Vf of a table 3.

[0094]

[A table 3]

[0095] <Assessment> The following trials were performed about the obtained data.

[0096] (1) Similarly in the conductive aforementioned example 2, conductivity was measured and it evaluated with the conductivity. While the assessment result was shown in a table 4, the relation between conductivity and a degree of hardness was shown in drawing 1.

[0097] (2) It is attached to the tensile strength aforementioned sample, and is JIS. It measured based on K-6301.

[0098] (3) It is attached to the tear on-the-strength aforementioned sample, and is JIS. It measured based on K-6301.

[0099] (4) It is attached to the ductility aforementioned sample and is JIS. It measured based on K-6301.

[0100] (5) About the degree-of-hardness aforementioned sample, it measured similarly in said example 2, and evaluated.

[0101]

[A table 4]

5 [0102] The column indicated to be the column indicated to be a table 4 Naka "blank" and "G VulcanXC-72" expresses the result of the example 5 of a comparison, and others express the result of an example 3.

10 [0103] It is understood from the result shown in a table 4 that conductivity is improvable, without a vapor growth carbon fiber raising the degree of hardness compared with conventional conductive carbon black.

[0104] Moreover, reference of drawing 2 understands easily a thing large farther than the conductivity of the rubber constituent with which the way of the rubber constituent of the invention in this application which has the same degree of hardness contains G by extrapolating the rubber constituent containing G caudad.

15 [0105]

[Effect of the Invention] The antistatic nature rubber constituent of this invention does not have substantially the outstanding lowering of a property obtained by blending silica, and, moreover, is excellent in conductivity. Therefore, this antistatic nature rubber constituent is extremely excellent in antistatic nature.

20 [0106] Moreover, in the production process of conventional silica content rubber, it is also possible to manufacture the antistatic nature rubber constituent which only adds the process which only blends a vapor growth carbon fiber, and was extremely excellent in antistatic nature.

25 DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is drawing having shown the relation of the conductivity and degree of hardness at the time of blending various conductive bulking agents.

30 [Drawing 2] Drawing 2 is drawing having shown the relation of the conductivity and degree of hardness at the time of blending various conductive bulking agents.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-127674

(43) 公開日 平成8年(1996)5月21日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
C08L 21/00	KCX	
C08K 3/04	KCT	
3/36		
7/06	KDW	
C08L 7/00		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全11頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-228343

(22) 出願日 平成7年(1995)9月5日

(31) 優先権主張番号 特願平6-211354

(32) 優先日 平6(1994)9月5日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000226242

日機装株式会社

東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号

(72) 発明者 宮道 一夫

東京都渋谷区恵比寿3-43-2 日機装株式会社内

(72) 発明者 大崎 孝

静岡県榛原郡榛原町静谷498番1 日機装株式会社静岡製作所内

(74) 代理人 弁理士 福村 直樹

(54) 【発明の名称】 帯電防止性ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 シリカ配合による特性を低下させることなく導電性の向上を図ること。

【解決手段】 帯電防止性ゴム組成物は、ゴムとシリカと、その平均直径が0.01~3 μ mである気相成長炭素繊維とを含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 天然ゴムおよび／または合成ゴムと、シリカ質充填剤と、その平均直径が $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ である気相成長炭素繊維とを含有することを特徴とする帯電防止性ゴム組成物。

【請求項 2】 前記気相成長炭素繊維は、その平均直径が $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である前記請求項 1 に記載の帯電防止性ゴム組成物。

【請求項 3】 前記気相成長炭素繊維は、黒鉛化気相成長炭素繊維である前記請求項 1 または 2 に記載の帯電防止性ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は帯電防止性ゴム組成物に関し、更に詳しくは、良好な帯電防止性能を有し、摩擦が加わると静電気が発生するような技術分野例えばベルト、タイヤなどに好適に利用することのできる帯電防止性ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ゴム製品に対する要求性能は、ますます多様化し、高性能化の方向に向かっている。このような要求に応えるために、種々のゴム改質の方法が提案されている。

【0003】特殊な機能を有するゴム組成物の開発は、もちろん、新規な高性能エラストマーの合成によってなされるが、一方では、既存のゴムに特殊な効果を有する充填剤を配合することにより、新規な性能を付与する方法も検討され、そのいくつかは既に実用化されている。

【0004】ゴムに使用される各種の充填剤の内、もっとも重要なのがカーボンブラックである。カーボンブラックは補強性がもっとも大きい。それゆえに、カーボンブラックは、強度、耐摩耗性、耐疲労性を必要とするタイヤ、ベルトなどには欠かすことのできない充填剤である。タイヤやベルトなどには、カーボンブラックが、配合されるゴムに対する $40 \sim 50$ 重量%もの割合で配合されている。さらには、このカーボンブラックはそれ自体半導性であり、絶縁性のゴムに電気伝導性を付与することができるという効果も有する。

【0005】次に重要なのがシリカである。

【0006】シリカには、ホワイトカーボンと通称される含水ケイ酸と無水ケイ酸とがある。前者は付着水分および結合水が多いのであるが、後者はこれらが少なく、しかも Fe 、 O 、や Al 、 O 、などの不純物も少なく、高純度である。シリカは主に合成ゴム、特に無水ケイ酸はシリコーンゴムの補強材として使用されている。

【0007】しかしながら、ゴム補強効果が優れていると言われるカーボンブラックであっても、これは必ずしも全ての性能で満足の行く効果を与えるとは言えない。例えば、合成ゴム的一种であるハロブチルゴムとカーボンブラックとの混合物を加硫したときには、動的歪み、

特に曲げ／引張歪みに対する該混合物の抵抗性が不十分である。

【0008】もっとも、カーボンブラックの代わりにシリカを配合すると、曲げ／引張型の歪みに対する良好な抵抗性（例えばカーボンブラックを配合した場合よりも $2 \sim 3$ 倍も良好になる。）および一層少ない発熱（例えばカーボンブラックを配合した場合よりも約 $15 \sim 20$ °C も低い。）の両効果を得ることができると言われている（特開平 4 - 1 1 7 7 4 1 号公報参照）。

【0009】また、充填剤としてシリカを配合したゴムはカーボンブラックを配合してなるゴムに比べて、耐油性、耐酸性に優れている。したがって、金属類の酸洗用ベルトコンベアのライニング用ゴムとしては、シリカを配合したゴムが使用されるし、油に濡れる場所でもシリカを含有するゴムが使用されている。また、シリカを配合してなるゴムは変形のヒステリシスが少ないので、繰り返し変形における抵抗が小さくてエネルギーロスが少ないという特徴がある。したがって、自動車などのタイヤとして使用した場合に、カーボンブラック充填ゴムに比べて転がり抵抗が少なく、そのために著しく燃費が低下し、環境を汚すことが少ないと言われている。

【0010】しかし、シリカは、それ自体導電性を有していないので、ゴムに配合してもカーボンブラックのように帯電防止性を付与することは不可能であり、また帯電し易いという欠点を有する。したがって、常に摩擦が生じる条件下では、帯電により発生した静電気によりスパークが発生する危険がある。

【0011】シリカを含有するゴム組成物に $10^4 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ の体積固有抵抗値を与えて静電気帯電を防止するには、導電性を有する充填剤の混入が必要になる。その場合には、ゴムの性質を損なわないこと、摩擦条件下でゴムから分離あるいは脱落しないこと、少量の添加で導電効果を発揮することなどの諸条件が満たされることが必要である。

【0012】樹脂やゴムに配合して導電性を付与する充填剤として、金属系充填剤、非金属系充填剤およびカーボン系充填剤が知られている。

【0013】銅、銀などの金属系充填剤は、それ自体の導電性は極めて優れているものの、硬度が高くてゴムの柔軟性を損なう上にゴムとの親和性も悪く、そのためにゴムの性能を低下させる。さらには、摩擦条件下では分離や脱離が起こる危険がある。したがって、金属系充填剤は摩擦や摩耗の起こらない EMI 用樹脂などの高導電性用途に主に用いられている。

【0014】一方、酸化亜鉛、酸化チタンなどの非金属系充填剤は、それ自体の導電性は半導体グレードであって非常に低い。したがって、ゴムに導電性を付与するためには大量の非金属系充填剤をゴムに配合しなければならず、ゴム組成物のその他の性能をかえって低下させる結果となっている。

【0015】ゴムとの親和性の高いカーボン系充填剤が好適であると考えられるのであるが、通常のカーボンブラックは、それ自体の導電性が高くないので、20～30重量%もの高い充填量が必要になる。そうすると、カーボンブラックの充填量が過剰になってゴム組成物の物性を変えて低下させる。また、シリカの充填量の一部をカーボンブラックの充填量で置き換えると、シリカによりもたらされるはずの優れた物性が発現しなくなる。

【0016】ゴムに導電性充填剤を配合する場合について、一般に以下のことが知られている〔相馬勲、日本ゴム協会誌 63 655 (1990)〕。

【0017】樹脂またはゴムに導電性充填剤を配合することにより導電機能を発現させる場合には、複合則は当てはまらない。通常、ある充填量を越えるとバルクの比抵抗（体積固有抵抗）は急に低下し始めるが、比抵抗と充填剤の充填量との関係曲線は、導電性充填剤の形状、大きさ、表面処理の状態、加工法、マトリックスの種類によって複雑に変化する。すなわち、マトリックスの中で充填剤による導電パスをいかに生成させるかが重要な鍵になるのである。

【0018】それには、繊維状の導電性充填剤が有効であり、その長さはできるだけ長い方が有利である。これは、カーボンブラックの中でもストラクチャーの発達した構造のものの方がゴム組成物あるいは樹脂組成物に高導電性を付与することができることから裏付けられる。また、上記の報告には、粒子状充填剤と繊維状充填剤との電気伝導度に及ぼす影響が示されている。その報告によると、ゴム組成物に同一体積固有抵抗値を与える充填剤の体積充填率は、粒子状充填剤＞繊維状充填剤

（ただし、繊維状充填剤の長さが100 μ mのとき）＞繊維状充填剤（ただし、繊維状充填剤の長さが200 μ mのとき）の順序になっている。

【0019】しかし、短繊維の繊維状充填剤とゴムとの複合化を行う場合に、繊維状充填剤の長さが長すぎると繊維状充填剤同士の絡み合いが生じて繊維状充填剤がゴム中に均一に分散せず、ゴム組成物の性能向上を達成することができない。

【0020】また、PAN系またはピッチ系の炭素繊維（例えば直径7 μ m、長さ6mm）は、ガラス繊維と同様に、ゴムとの混練中に高い剪断力を受けることによって破碎され、長さが平均150 μ mおよびアスペクト比が約20にまで低下する〔野口徹ら、日本ゴム協会誌 57 171 (1984)〕。

【0021】したがって、炭素繊維自体の導電性はカーボンブラックのそれよりも高いものの、実際のゴム組成物中の導電パス形成には必ずしも有効に働いていないのである。

【0022】剪断力により切断され易い脆性繊維であっても、その直径を小さくすると、切断されにくくなることが知られている。例えば、ガラス繊維をニトリルゴム

(NBR) や SBR (スチレンブタジエンゴム) に配合すると、ガラス繊維の直径が小さくなるに従い、ガラス繊維が柔軟になり、加工中の破損が減少する傾向にある〔芦田道夫、日本ゴム協会誌 63 694 (1990)〕。同じ脆性物質でもある炭素繊維も、当然、同様の傾向を有する。

【0023】しかし、PANまたはピッチを原料とする炭素繊維の場合、実際に市場から入手することのできるのは、直径が5 μ m以上、実際には7～10 μ mの炭素繊維であり、これ以下の直径を有する炭素繊維を工業的に製造することは、その製造方法から見て困難である。

【0024】したがって、上記の炭素繊維はエラストマーなどの充填剤として適当ではないのである。

【0025】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、シリカ充填剤を含有することにより得られるゴム組成物の優れた特性を低下させることなく、帯電防止機能を有し、耐スパーク性の向上したゴム組成物を提供することを目的にする。この発明はさらに、特定の形状を有する炭素系充填剤を使用して帯電防止機能を有し、耐スパーク性の向上したゴム組成物を提供することを目的にする。

【0026】

【前記課題を解決するための手段】この発明者は、前記目的を達成するためには、ゴムに、シリカと特定の直径を有する気相成長炭素繊維を配合すると、得られるゴム組成物はシリカに基づくその耐油性、耐酸性が損なわれず、しかも気相成長炭素繊維の配合により帯電防止機能の向上したゴム組成物の得られることを見出してこの発明に到達した。

【0027】前記課題を解決するための請求項1に記載の発明は、天然ゴムおよび／または合成ゴムと、シリカ質充填剤と、その平均直径が0.01～3 μ mである気相成長炭素繊維とを含有することを特徴とする帯電防止性ゴム組成物であり、請求項2に記載の発明は、前記気相成長炭素繊維は、その平均直径が0.05～0.5 μ mである前記請求項1に記載の帯電防止性ゴム組成物であり、請求項3に記載の発明は、前記気相成長炭素繊維は、黒鉛化気相成長炭素繊維である前記請求項1または2に記載の帯電防止性ゴム組成物である。

【0028】

【発明の実施の形態】

ーゴムー

この発明のゴム組成物におけるゴムとしては、天然ゴムおよび合成ゴムを挙げることができる。この発明のゴム組成物においては、ゴムとして、天然ゴムを単独で使用することもできるし、合成ゴムを単独で使用することもできるし、さらには天然ゴムと合成ゴムとを併用することもできる。

【0029】この発明における天然ゴムには、例えばエポキシ化天然ゴムのような改質ゴムも含む。

【0030】合成ゴムとして、例えばイソpreneゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、ブチルゴム、ハロブチルゴム（例えば塩素化ブチルゴムおよび臭素化ブチルゴムなどを挙げることができる。）、シリコンゴムおよびウレタンゴム等を挙げることができる。

【0031】複数種のゴムの併用例として、例えばハロブチルゴムとエポキシ化天然ゴムとの複合系、エチレン-プロピレンゴムとシリコンゴムとの複合系を挙げることができる。なお、上記の例示はあくまで例示であって、この発明は上記例示に拘束されないことは言うまでもない。

【0032】上記例示のゴムの中でも、天然ゴムおよびスチレンブタジエンゴムなどの合成ゴムが好ましい。

【0033】-シリカ質充填剤-

この発明におけるシリカ質充填剤としては、含水ケイ酸および無水ケイ酸を挙げることができる。シリカと称されるものもこの発明におけるシリカ質充填剤に含めることができる。この含水ケイ酸は、例えば「Tokusil」（登録商標、徳山ソーダ株式会社製）、「Nipsil」（登録商標、日本シリカ株式会社製）、「Zeosil」（登録商標、ローヌプーラン社製）などの商品名で容易に入手することができる。無水ケイ酸は、例えば「Aerosil」（登録商標、日本アエロシル株式会社製）、「Cab-O-Sil」（キャボット社製）などの商品名で容易に入手することができる。

【0034】一般に、シリカ質充填剤は屈折率が1.45程度であり、ゴムに配合することにより透明性の大きなゴム組成物を得ることができ、しかも同じ白色充填剤である炭酸カルシウムよりも補強性に優れているので、合成ゴム用透明充填剤として活用されている。もっとも、シリカ質充填剤は粒子表面に存在するシラノール基のために親水性を有し、ゴムに対する「濡れ性」が低く、それ故にゴムとの密着性、分離性が悪い。このようなシリカ質充填剤の性質によって、シリカ質充填剤をゴムに配合してなるゴム組成物においては、相分離や隙間が発生し、ゴム組成物の強度、耐久性が低下することがある。したがって、予めシリカ質充填剤の表面を疎水性に転換するか、あるいは混練中に改質剤を添加するかのいずれかの方法がしばしば採用されている。

【0035】シリカ質充填剤の表面の水酸基を低減し、シリカ質充填剤同士の凝集力を低下させてゴム中での分散を促進させるために特開昭61-255945号公報に記載の方法を採用するのも良い。

【0036】この発明においては、使用されるシリカ質充填剤には前記したような従来から公知の手法を採用しても良い。

【0037】この発明におけるシリカ質充填剤の配合量としては、この発明の目的を阻害しない限り特に制限はないが、好ましくは、前記ゴム100重量部に対して4

0重量部~100重量部であり、特に好ましくは、60重量部~80重量部である。ゴム100重量部に対してシリカを10重量部程度充填したものにもこの発明を適用することは問題はないが、その場合には、ゴム物性の点からシリカに加えてカーボンブラックもかなり充填されているのが通常であり、この発明で解決すべき問題自体が余り大きくなく、気相成長炭素繊維を充填する必要は余りない。

【0038】-気相成長炭素繊維-

一般に気相成長炭素繊維は、基板法および流動気相法（浮遊触媒法あるいは日機装法とも称される。）のいずれかにより製造される。

【0039】基板法は、気相成長炭素繊維の成長核になる金属微粒子を、反応管内に配置されたセラミック基板上にシードし、水素還元を行った後に、炭化水素の熱分解反応を行うことにより、基板上に炭素繊維を成長させることを内容とする。この方法で得られる気相成長炭素繊維は、その直径が数~数十 μm 、長さが数~数十cmである〔小沼義治、小山恒夫、応用物理 32 857（1963）〕。この基板法により製造される気相成長炭素繊維は、通常その直径が大きすぎるので、好ましくないことがある。

【0040】この発明の目的をより良く達成することのできる気相成長炭素繊維としては、日機装法により製造された気相成長炭素繊維を挙げることができる。

【0041】日機装法はこれまでに多々報告されていて（特公昭62-49363号、USP4, 572, 813等）、これら公知の方法により製造される気相成長炭素繊維を制限なく使用することができる。

【0042】日機装法として、基板を使用せず、炭素源ガスと触媒源ガスとキャリアーガスとの3成分を混合ガスとして800~1,300℃の範囲内の温度に加熱された反応管内に送り込むと、微細な炭素繊維が生成し、反応管の他端から気相成長炭素繊維を取り出すという手法を挙げることができる。

【0043】日機装法における前記炭素源としては、触媒源を構成する化合物中の炭素成分および触媒源とは別の有機化合物を挙げることができる。触媒源を構成する炭素成分の含有量が気相成長炭素繊維を生成するのに十分な量であるときには、触媒源は反応中に触媒となる遷移金属を供給する機能のほかに気相成長炭素繊維となる炭素の供給源すなわち炭素源としての機能を有する。したがって、この発明においては、炭素源および触媒源として同一の化合物が使用されることもあるし、また炭素源と触媒源とが別々の化合物であることもある。

【0044】触媒源としては有機遷移金属化合物を挙げることができる。この有機遷移金属化合物は、反応管内で分解することにより触媒としての遷移金属を発生させることのできる有機金属化合物である限り特に制限がない。有機遷移金属化合物を構成する好適な遷移金属は、

周期律表第VIII族に属する金属を挙げることができる、特に好適な遷移金属は、鉄、ニッケルおよびコバルトよりなる群から選択される少なくとも一種であり、更に好適な遷移金属は鉄である。これらの外に有機遷移金属化合物を構成し得る遷移金属の具体例としては、特公昭 6 2 - 4 9 3 6 3 号公報の第 5 欄第 1 4 行から第 2 2 行までに記載されたスカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン等の金属を挙げることができる。

【 0 0 4 5 】炭素源である有機化合物は反応管内で気相成長炭素繊維を形成するための炭素源となり得る化合物である限り特に制限がない。この発明の方法に使用される炭素源としての有機化合物としては、特公昭 6 2 - 4 9 3 6 3 号公報の第 4 欄第 1 4 行から第 3 7 行までに記載の化合物を挙げることができる。好適な有機化合物としては、ベンゼン、トルエン、スチレン等の芳香族炭化水素化合物、メタン、エタン、プロパン等の脂肪族炭化水素化合物を挙げることができる。またこれらはその一種を単独で使用することもできるし、その二種以上を組みあわせて使用することもできる。

【 0 0 4 6 】この発明における気相成長炭素繊維は、その製造方法において助触媒が好適に使用される。助触媒源としては、前記触媒源から発生する触媒金属と相互作用して気相成長炭素繊維の生成を促進することのできるものであれば良く、たとえばベンゾチオフェン、チオフェン、硫化水素等の含硫黄複素環式化合物が好適である。

【 0 0 4 7 】前記キャリアガスとしては、気相成長炭素繊維の生成反応に影響を与えない限り特に制限がなく、ヘリウム、ネオン、アルゴン等の希ガス、窒素ガスおよび水素ガスなどを挙げることができる。好ましいのは水素ガスである。

【 0 0 4 8 】この発明において使用される気相成長炭素繊維は、その平均直径が 0 . 0 1 ~ 3 μm であり、好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 5 μm である。

【 0 0 4 9 】この発明における気相成長炭素繊維の平均直径が前記範囲内にあると、ゴムと混練するとき気相成長炭素繊維が破碎されず、この発明の目的をよく達成することができる。気相成長炭素繊維の平均直径が 0 . 0 1 μm 未満であると、ゴムとの混練の際に、気相成長炭素繊維がゴム中に良好に分散せず、凝集してしまう傾向を生じる。また、気相成長炭素繊維の平均直径が 3 μm を越えると、ゴムとの混練に際し、気相成長炭素繊維が破碎されてしまう傾向を生じることがある。

【 0 0 5 0 】一方、この発明に使用される気相成長炭素繊維の長さは、通常 5 ~ 1 5 0 μm であり、特に 1 0 ~ 1 0 0 μm であるのが好ましい。

【 0 0 5 1 】気相成長炭素繊維の長さが前記範囲内にあると、導電パスが良好に形成されると共にゴム中での分散不良を起こすこともない。

【 0 0 5 2 】この発明においては、気相成長炭素繊維は

導電性を有するのであるが、気相成長炭素繊維の黒鉛化度をさらに高めてなる黒鉛化気相成長炭素繊維が好ましい。黒鉛化気相成長炭素繊維もこの発明においては気相成長炭素繊維に含められる。とは言え、加熱処理により更に黒鉛化された気相成長炭素繊維を、この明細書において、特に黒鉛化気相成長炭素繊維と称し、黒鉛化されていない気相成長炭素繊維を特に非黒鉛化気相成長炭素繊維と称して区別することがある。

【 0 0 5 3 】この黒鉛化気相成長炭素繊維は、黒鉛化度の高い程、換言すると非黒鉛化気相成長炭素繊維を加熱処理するときの温度の高い程、その電気伝導性および熱伝導性が向上して、この発明の目的をより一層達成することができる。

【 0 0 5 4 】非黒鉛化気相成長炭素繊維および黒鉛化気相成長炭素繊維は、ゴムとの相互作用を高めるために、その表面に水酸基などの官能基の導入を図るのが好ましい。官能基の導入には、通常、炭素繊維の技術分野で汎用的に実施されている酸処理法、カーボンブラック表面に水酸基を導入するのに使用される低温プラズマ処理法（例えば特開昭 6 4 - 9 2 4 8 号公報に記載された方法）などを採用するのが良い。また、非黒鉛化気相成長炭素繊維または黒鉛化気相成長炭素繊維を、たとえば特開昭 6 3 - 2 5 6 6 6 1 号公報に記載された界面活性剤で予め処理しておくことも好ましい。

【 0 0 5 5 】ところで、黒鉛化気相成長炭素繊維は、前記非気相成長炭素繊維を 2 , 0 0 0 $^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは 2 , 0 0 0 $^{\circ}\text{C}$ ~ 3 , 0 0 0 $^{\circ}\text{C}$ の範囲に加熱処理することにより製造されることができる。

【 0 0 5 6 】加熱処理の雰囲気としては不活性ガス雰囲気が通常採用される。加熱処理時間は通常 5 分以上である。

【 0 0 5 7 】前記黒鉛化気相成長炭素繊維は、混合操作性の点よりすると、その平均アスペクト比が 2 ~ 2 0 0 であり、好ましくは 1 0 ~ 1 5 0 、さらに好ましくは 3 0 ~ 1 1 0 である。黒鉛化気相成長炭素繊維の平均アスペクト比が 2 ~ 2 0 0 であるところこの発明の目的を一層良く達成することができる。

【 0 0 5 8 】なお、黒鉛化気相成長炭素繊維の平均アスペクト比は、黒鉛化気相成長炭素繊維を走査型電子顕微鏡写真に撮り、走査型電子顕微鏡写真を観察し、走査型電子顕微鏡写真に写された黒鉛化気相成長炭素繊維から 1 , 0 0 0 のサンプルを無作為に選択し、選択した黒鉛化気相成長炭素繊維を円柱体と仮定して、選択した黒鉛化気相成長炭素繊維の長さおよび直径を測定し、その長さと直径とから各黒鉛化気相成長炭素繊維のアスペクト比とし、 1 , 0 0 0 のサンプルについてのアスペクト比を平均することにより、求められる。

【 0 0 5 9 】好適に採用される黒鉛化気相成長炭素繊維は、高度に発達した黒鉛構造を有し、縮合環状の炭素網面の発達度合いの点から、炭素網面間距離 (d_{002}) は

通常大きくとも 0. 3 3 8 nm 以下、好ましくは、大きくとも 0. 3 3 7 nm、更に好ましくは、大きくとも 0. 3 3 5 5 ~ 0. 3 3 6 5 nm である。

【0060】この炭素網面間距離は、「炭素技術 I」科学技術社出版、1970 年発行の第 55 頁に記載の X 線回折から求める学振法により測定可能である。

【0061】また、好適に使用される黒鉛化気相成長炭素繊維は、その縮合環状の炭素網面が重なった厚さすなわち炭素結晶子の厚さ (L.) が直径の小さくとも 4 %、さらには小さくとも 8 % が好ましい。すなわち、黒鉛化気相成長炭素繊維の直径がたとえば 1 μ m のときには小さくとも L. は小さくとも 40 nm、好ましくは小さくとも 60 nm、さらには小さくとも 80 nm であるのが好ましい。

【0062】この炭素結晶子の厚さは、「炭素技術 I」科学技術社出版、1970 年発行の第 55 頁に記載の X 線回折から求める学振法により測定可能である。

【0063】この発明における気相成長炭素繊維は、通常そのモース硬度が 2 程度であり、その硬度が非常に低いのでこの発明の帯電防止性ゴム組成物は相手材を傷付けず、しかも熱伝導率が高いのでゴム組成物は摩擦熱の放散が容易になり、また気相成長炭素繊維の繊維径が小さいのでゴム組成物表面からの気相成長炭素繊維のはみ出しがないという、優れた効果を奏する。

【0064】別の見方をすると、この発明の帯電防止性ゴム組成物においては、気相成長炭素繊維につき、流動気相法により製造され、かつ平均直径が 0. 0 1 ~ 3 μ m である気相成長炭素繊維と限定することができる。このように限定された気相成長炭素繊維を含有するこの発明の帯電防止性ゴム組成物は、導電性の向上以外に、摺動特性、潤滑特性の向上、熱伝導性の向上、放熱特性の向上、表面平滑性の向上などの優れた技術的効果を奏する。

【0065】1 ~ 平均直径が 0. 0 1 ~ 3 μ m である気相成長炭素繊維の配合量は、通常、前記ゴム 100 重量部に対して 1 ~ 200 重量部であり、好ましくは 10 ~ 150 重量部である。

【0066】—その他の成分—

この発明のゴム組成物においては、この発明の目的を阻害しない限りにおいて、種々の任意成分を含有させることができる。

【0067】任意成分として、例えば加硫剤、加硫促進剤、プロセスオイル、老化防止剤、シランカップリング剤、充填剤などを挙げることができる。

【0068】また、前記気相成長炭素繊維と共に従来から公知のカーボンブラックあるいは PAN 系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維をこの発明の目的を阻害しない範囲で配合することもできる。

【0069】—ゴム組成物の製造—

この発明の帯電防止性ゴム組成物は、前述した各成分を混練することにより製造することができる。

【0070】

【実施例】

(実施例 1、比較例 1) 以下の配合成分および配合割合にて、以下の調製法に従ってゴム組成物を調製した。

【0071】<ゴム組成物>

- (1) 天然ゴム 100 重量部
(天然ゴムラテックス [Socfin 社製、商品名 Soclex CC])
 - (2) シリカ 50 重量部
(ローヌプーラン社製、商品名 Zeosil)
 - (3) 気相成長炭素繊維 所定の体積充填率になるように計量
(日機装 (株) 製、商品名 グラスカー (登録商標) GWV、平均直径 0. 6 μ m、L. 51 nm、比較例 1 では配合せず。)
 - (4) カーボンブラック 所定の体積充填率になるように計量
(三菱化成工業 (株) 製、商品名 GPF、実施例 1 では配合せず。)
 - (5) スピンドル油 10 重量部
 - (6) シランカップリング剤 1 重量部
(信越化学工業 (株) 製、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン)
 - (7) 酸化亜鉛 4 重量部
(東邦亜鉛 (株) 製、亜鉛華一号)
 - (8) ステアリン酸 3 重量部
(花王 (株) 製、商品名 ルナック S-30)
 - (9) 硫黄 3 重量部
(関東化学 (株) 製、商品名 試薬 1 号)
 - (10) 加硫促進剤 1 重量部
(大内新興化学 (株) 製、商品名 ノクセラ-DM)
 - (11) 加硫促進剤 1 重量部
(大内新興化学 (株) 製、商品名 ノクラック 630F)
- <調製法> 硫黄、気相成長炭素繊維およびカーボンブラックを除く各成分を定法に従って混練し、次いで気相成長炭素繊維を添加し (実施例 1 の場合)、あるいはカーボンブラックを添加し (比較例 1 の場合)、十分に混練した後に、最後に硫黄を添加して均一に混合を行った。この混練物を、アルミニウム製金型 (150 mm³ × 200 mm¹ × 2 mm⁴ スペーサ) に収容し、ホットプレスを用いて 125℃、33 kg/cm² で 2 時間かけて加硫した。表 1 に、気相成長炭素繊維及びカーボンブラックの体積充填率と比抵抗との関係を示した。また、表 1 中には、気相成長炭素繊維およびカーボンブラックの天然ゴム 100 重量部に対する配合割合が示される。

【0072】

【表 1】

	体積充填率 (%)	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	気相成長炭素繊維又はカーボンプラックの配合量
実施例 1	1 5	$1 0^5$	5 5 重量部
	3 0	3	1 2 7 . 8 重量部
比較例 1	1 5	$> 1 0^7$	4 2 . 2 重量部
	3 0	$1 0^6$	1 0 2 . 3 重量部

【0073】表1に示された結果から、平均直径が0.6 μm であり、アスペクト比が90である気相成長炭素を配合してなるゴム組成物（実施例1）はカーボンプラックを配合してなるゴム組成物（比較例1）に比べて、パーコレーション閾値が小さく、そのために低い充填率で優れた導電性が得られることが分かる。これは、気相成長炭素繊維は混練中において繊維の切断が少ないこと

によるものと考えられる。
【0074】（実施例2、比較例2～5）導電性充填剤の配合によるシリカ含有ゴムの物性の変化を調べるために、以下に示す配合成分に所定の体積充填率になるように各種の導電性充填剤を配合し（実施例2、比較例2～4）、または導電性充填剤を配合せずに（比較例5）、160℃、43 kg/cm²、20分の加硫条件で金型成形を行い測定試料を得た。

【0075】＜配合成分および配合割合＞

- (1) スチレンーブタジエンゴム・・・ 100重量部
（日本ゼオン（株）製、商品名Nipol #1502）
- (2) シリカ・・・・・・・・・・・・・・ 80重量部
（日本シリカ（株）製、商品名Nipsol VN3）
- (3) アロマティックオイル・・・・・・ 37.5重量部
（出光興産（株）製、商品名Aromatic oil AH-16）
- (6) 塩化亜鉛・・・・・・・・・・・・・・ 2.5重量部
- (7) ステアリン酸・・・・・・・・・・・・ 1重量部
（日本油脂（株）製、商品名ステアリン酸 桐）
- (9) 酸化防止剤・・・・・・・・・・・・・・ 2重量部
- (10) パラフィンワックス・・・・・・・・ 1.5重量部
（谷口石油（株）製、商品名パラフィンワックス）
- (11) 硫黄・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1重量部
（細井化学（株）製、粒状硫黄、商品名 微粉硫黄）
- (12) サルフェンアミド・・・・・・・・ 1.7重量部
（川合化学（株）製、商品名Acc CZ-R）
- (13) ジフェニルグアニジン・・・・・・・・ 2重量部
（川合化学（株）製、商品名Acc D-R）

＜導電性充填剤および体積充填率＞実施例2、比較例2

～4で使用した導電性充填剤、および導電性充填剤の体積充填率は以下の通りである。

【0076】－実施例2－

気相成長炭素繊維（日機装（株）製、商品名グラスカー（登録商標）0.4GWH-OA、平均直径0.4 μm 、L.51nm、黒鉛化处理）。体積充填率は4%、8%および12%である。スチレンーブタジエンゴム100重量部に対する配合割合が表2中に示される。

【0077】－比較例2－

ケッチェンブラック（ケッチェンブラック インターナショナル（株）製、商品名ketjenblack EC、平均直径；30 μm ）。体積充填率は8%および12%である。スチレンーブタジエンゴム100重量部に対する配合割合が表2中に示される。

【0078】－比較例3－

ヴァルカンXC（キャボット社製、商品名Valcan XC-72、平均直径；30 μm ）。体積充填率は12%である。スチレンーブタジエンゴム100重量部に対する配合割合が表2中に示される。

【0079】－比較例4－

PAN系高強度炭素繊維（東レ（株）製、商品名chopped CF、平均直径7 μm 、繊維長3mm）。体積充填率は9.7%、13.1%および16.8%である。スチレンーブタジエンゴム100重量部に対する配合割合が表2中に示される。

【0080】＜導電率および硬度＞得られた測定試料それぞれについて、導電率および硬度を測定した。その測定結果を表2に示すと共に、導電率と硬度との関係を図1に示した。なお、導電性充填剤を配合しない場合（比較例5）の導電率は低過ぎて正確な値は測定できなかった（ $\log \sigma$ ；-10以下）。導電率は横河電機（株）製 7552 DIGITAL MULTIMETERを用いて測定した。硬度は、JIS K-6301（Spring method）に準拠し、島津製作所（株）製ゴム硬度計200にて測定した。

【0081】

【表 2】

	体積充填率 (%)	導 電 率 $\log \sigma (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	硬度	気相成長炭素繊維又は 導電性充填剤の配合量 (重量部)
実施例 2	4	- 4. 7	6 3	1 8. 1
	8	- 3. 0	6 9	3 7. 9
	1 2	- 1. 4	7 4	5 9. 4
比較例 2	8	- 2. 7	8 2	3 1. 0
	1 2	- 1. 2 5	8 8	4 8. 5
比較例 3	1 2	- 3. 9 5	8 0	4 8. 5
比較例 4	9. 7	- 2. 8	8 7	3 8. 2
	1 3. 1	- 1. 5	9 3	5 3. 7
	1 6. 8	- 1. 2	9 4	7 1. 9
比較例 5	-	-	6 9	-

【0082】図1に示すように、気相成長炭素繊維を配合した場合と、導電性充填剤を配合しなかった場合（比較例5、硬度69）とでは、測定試料の硬度においてほとんど差がなかった。これに対して、他の導電性充填剤を配合させた場合には、導電性充填剤を配合しない場合（比較例5、硬度69）に比べて、得られた測定試料の硬度は顕著に高いものであった。

【0083】このことから、気相成長炭素繊維は、シリカ含有ゴムの硬度を大きく変えることなく、導電性を向上させることができることが分かる。一方、他の導電性充填剤は、シリカ含有ゴムの硬度を高めてしまうので、同一用途に使用するにはシリカの量を減らす必要があることが分かる。シリカの量を減らすことは、シリカ含有

ゴムの優れた特性を消失させ、あるいは著しく低下させることになる。

【0084】また、図1に示すように、導電性充填剤を配合した場合の傾向を外挿した場合、同じ硬度を有する気相成長炭素繊維を含有するゴム組成物の導電性は、気相成長炭素繊維を含有せず導電性充填剤を含有するゴム組成物の導電性よりも遥かに大きなことが、容易に理解される。

【0085】（実施例3、比較例6）以下の配合成分および配合割合にて、以下の調製法に従ってゴム組成物を調製した。

【0086】

<ゴム組成物>

- (1) スチレン-ブタジエンゴム (SBR) . . . 100重量部
- (2) シリカ 60重量部
(ウルトラジルVN3 / Si-69 = 100:1 でシランカップリング処理)
- (3) 気相成長炭素繊維 所定の体積充填率になるように計量
(使用された気相成長炭素繊維については、別に説明される。)
- (4) カーボンブラック 所定の体積充填率になるように計量
(キャボット社製、商品名VulcanXC-72、実施例では配合せず。)
- (5) 酸化亜鉛 2.5重量部
(東邦亜鉛(株)製、亜鉛華一号)

- (6) ステアリン酸 1 重量部
(花王 (株) 製、商品名ルナック S - 3 0)
(7) 酸化防止剤 2 重量部
(8) パラフィンワックス 1 . 5 重量部
(谷口石油 (株) 製)
(9) 硫黄 3 重量部
(関東化学 (株) 製、商品名試薬 1 号)
(10) サルフェンアミド 1 . 7 重量部
(川口化学 (株) 製、商品名 A c c C Z - R)
(11) ジフェニルファニジン 2 重量部
(川口化学 (株) 製、商品名 A c c D - R)

＜気相成長炭素繊維およびカーボンブラック＞この実施例および比較例で使用された気相成長炭素繊維およびカーボンブラックは以下のとおりである。

【0087】(1) 0.1GWH-OA-W① (表4中、Bで示される。)

平均直径0.05～0.1μmの気相成長炭素繊維（非黒鉛化気相成長炭素繊維）を窒素気流中で2,800℃に加熱処理して得られた黒鉛化気相成長炭素繊維。

【0088】(2) 0.1GWH-OA-W② (表4中、Cで示される。)

平均直径0.05～0.1μmの気相成長炭素繊維（非黒鉛化気相成長炭素繊維）を、窒素気流中で1,000℃に加熱処理することなく、直接に2,800℃に加熱処理して得られた黒鉛化気相成長炭素繊維。Lは32nm。

【0089】(3) 0.2GWH-OA-M (表4中、Eで示される。)

平均直径0.05～0.1μmの気相成長炭素繊維（非黒鉛化気相成長炭素繊維）を、窒素気流中で2,800℃に加熱処理して得られた黒鉛化気相成長炭素繊維。繊維の切断処理を行なっていない、アスペクト比が極めて大きく、800以上である。Lは43nm。

【0090】(4) GWH-OA (表4中、Fで示され

る。)

平均直径1μmの気相成長炭素繊維（非黒鉛化気相成長炭素繊維）を、窒素気流中で2,800℃に加熱処理して得られた黒鉛化気相成長炭素繊維。Lは65nm。

【0091】(5) VulcanXC-72 (表4中、Gで示される。)

キャボット社製の導電性カーボンブラック。

【0092】＜調製法＞硫黄、気相成長炭素繊維およびカーボンブラックを除く各成分を定法に従って混練し、次いで気相成長炭素繊維を添加し（実施例の場合に添加し、比較例においては添加せず。）、あるいはカーボンブラックを添加し（比較例の場合に添加し、実施例においては添加せず。）、十分に混練した後に、最後に硫黄を添加して均一に混合を行った。この混練物を、アルミニウム製金型（150mm²×200mm¹×2mm¹スペーサ）に収容し、ホットプレスを用いて125℃、33kg/cm¹で2時間かけて加硫し、試料を作成した。

【0093】表3に気相成長炭素繊維およびカーボンブラックの配合重量部を示した。なお、表3中Vfは体積含有率を示す。

【0094】

【表3】

	Vf=4%	Vf=6%	Vf=8%	Vf=10%	Vf=12%	Vf=14%	Vf=16%
B : 0.1GWH-OA-W ①	15.1部	23.1部	31.4部	40.2部	—	—	—
C : 0.1GWH-OA-W ②	15.1部	23.1部	31.4部	40.2部	—	—	—
E : 0.2GWH-OA-M	15.1部	23.1部	31.4部	—	49.3部	—	68.9部
F : GWH-OA	—	—	31.4部	—	49.3部	—	68.9部
G : VulcanXC-72	—	—	25.5部	32.6部	40.1部	47.8部	56.0部

【0095】＜評価＞得られた資料につき、以下の試験を行なった。

【0096】(1) 導電性

前記実施例2におけるのと同様にして、導電率を測定し、その導電率をもって評価した。評価結果を表4に示すと共に、導電率と硬度との関係を図1に示した。

【0097】(2) 引張強度
前記試料につき、JIS K-6301に準拠して測定した。

【0098】(3) 引き裂き強度
前記試料につき、JIS K-6301に準拠して測定した。

【0099】(4) 伸度

前記試料につき、JIS K-6301に準拠して測定した。

【0100】(5) 硬度

前記試料につき、前記実施例2におけるのと同様にし
て、測定し、評価した。

【0101】

【表4】

	引張強度 Kgf/cm ²	引裂強度 Kgf/cm	伸び %	硬度	log ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
ブランク	214.5	62.4	949	58.3	—————
B 0.1GWH-0A-W ① Vf= 4%	181.5	65.7	856	64.3	-5.5
B 0.1GWH-0A-W Vf= 6%	173.1	66.9	854	67.7	-3.9
B 0.1GWH-0A-W Vf= 8%	156.2	64.8	829	70.7	-2.5
B 0.1GWH-0A-W Vf=10%	149.1	64.2	774	72.0	-2.1
C 0.1GWH-0A-W ② Vf= 4%	168.8	64.0	819	66.3	-6.2
C 0.1GWH-0A-W Vf= 6%	178.9	64.3	833	67.0	-4.9
C 0.1GWH-0A-W Vf= 8%	148.4	64.7	776	70.3	-2.8
C 0.1GWH-0A-W Vf=10%	129.2	57.7	738	74.0	-2.0
E 0.2GWH-0A-M Vf= 4%	172.0	56.7	829	62.0	-6.8
E 0.2GWH-0A-M Vf= 6%	152.8	58.9	805	65.0	-5.4
E 0.2GWH-0A-M Vf= 8%	153.3	55.2	734	69.3	-2.8
E 0.2GWH-0A-M Vf=12%	128.4	53.4	613	73.0	-1.8
E 0.2GWH-0A-M Vf=16%	108.5	54.2	522	76.0	-1.2
F GWH-0A Vf= 8%	155.0	54.4	822	64.0	< -7.4
F GWH-0A Vf=12%	132.4	48.1	764	67.3	< -7.4
F GWH-0A Vf=16%	108.9	39.1	677	68.3	-7.1
G VulcanXC-72 Vf= 8%	167.1	77.6	801	69.0	< -7.4
G VulcanXC-72 Vf=10%	160.2	79.9	718	73.3	-5.7
G VulcanXC-72 Vf=12%	150.5	79.7	668	75.3	-3.3
G VulcanXC-72 Vf=14%	140.7	77.9	656	76.7	-2.7
G VulcanXC-72 Vf=16%	127.7	71.4	556	80.0	-2.4

【0102】表4中「ブランク」と記載した欄および「G VulcanXC-72」と記載した欄が比較例5の結果を表わし、その他は実施例3の結果を表わす。

【0103】表4に示される結果から、気相成長炭素繊維は、従来の導電性カーボンブラックに比べてその硬度を上げることなく導電性を改善することができるということが理解される。

【0104】また、図2を参照すると、Gを含有するゴム組成物を下方に外挿することにより、同じ硬度を有する本願発明のゴム組成物のほうがGを含有するゴム組成

物の導電性よりも遥かに大きいことが、容易に理解される。

【0105】

【発明の効果】この発明の帯電防止性ゴム組成物は、シリカを配合することにより得られる優れた特性の低下が実質的になく、しかも導電性に優れている。したがって、この帯電防止性ゴム組成物は、帯電防止性に極めて優れている。

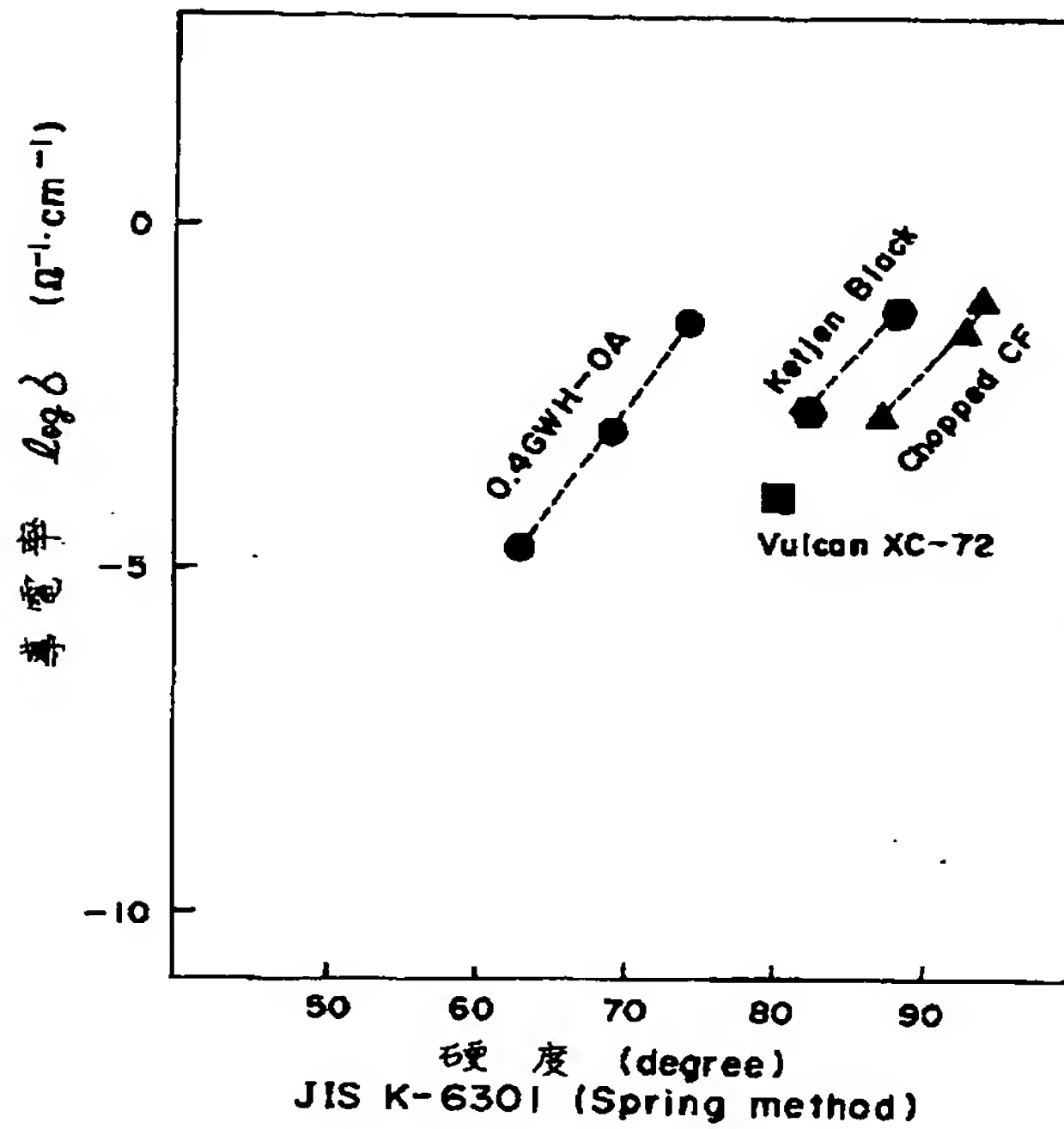
【0106】また、従来のシリカ含有ゴムの製造工程において、単に気相成長炭素繊維を配合する工程を付加す

るだけで、帯電防止性に極めて優れた帯電防止性ゴム組成物を製造することも可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、各種導電性充填剤を配合した場合にお

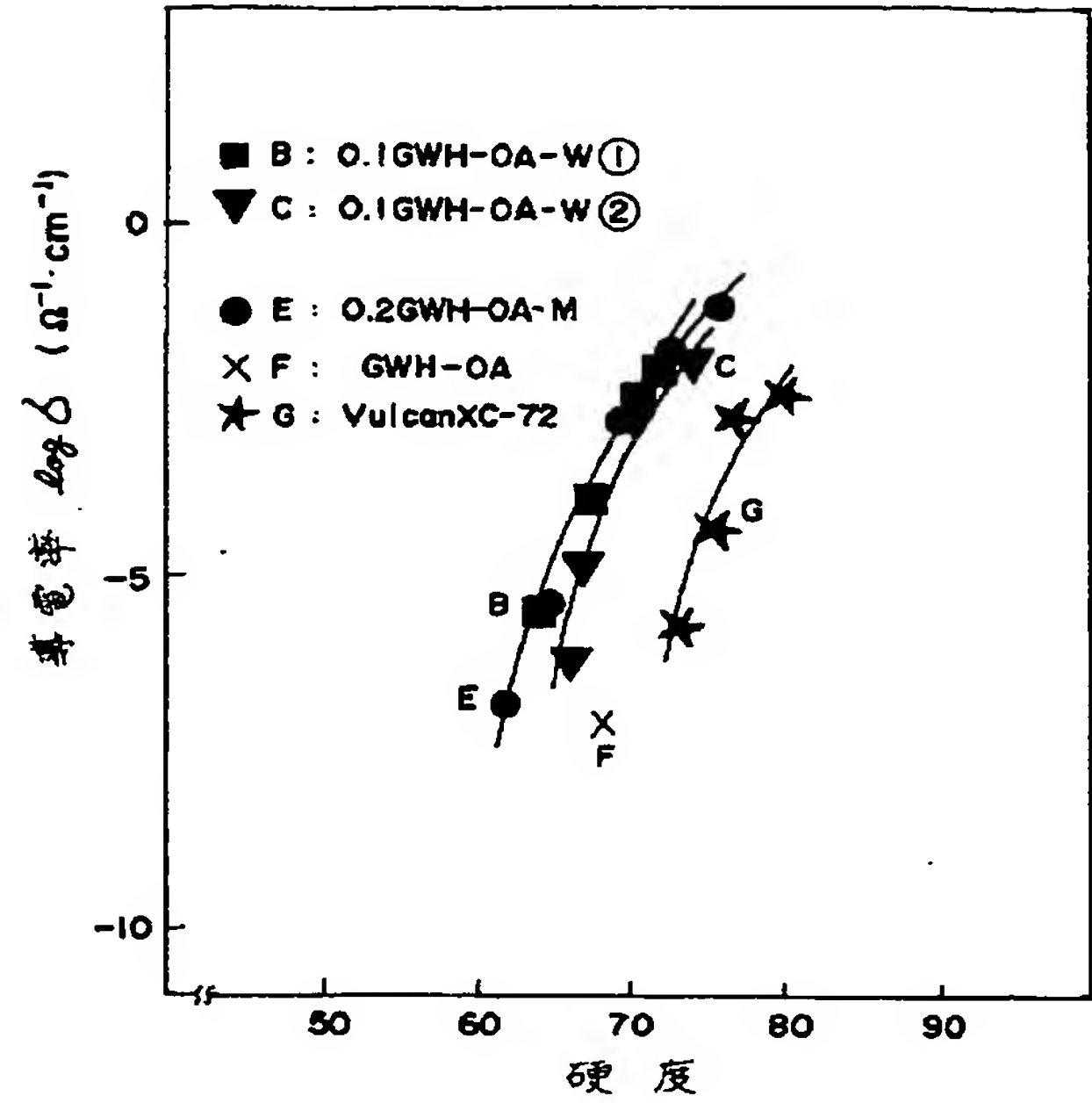
【図 1】



ける導電率と硬度との関係を示した図である。

【図 2】 図 2 は、各種導電性充填剤を配合した場合における導電率と硬度との関係を示した図である。

【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

// C 0 9 K 3/16

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

1 0 1 B